

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività Úfficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

REC'D 15 JAN 2004 WIPO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

FI2002 A 000213



Si dichiara che l'unita copia è conforme ai docti aepositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i çui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

RULE 17.1(a) OR (b)

24 OTT. 2003

· IL DIRIGENTE

BEST AVAILABLE COPY

AL, MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHIA MA DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE IN INCLUENCIA DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL

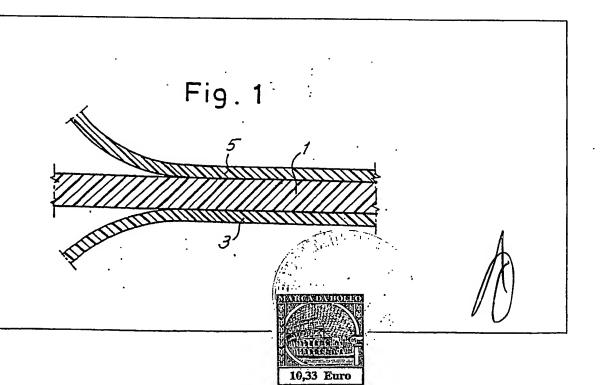
marca da bollo

MODULO A

PICO

| A. | RICHIEDENTE (I) | | , | | | | N.G. |
|--------------|------------------------------------|-------------------------|--|--|--|------------------------------------|---------------------------------------|
| | | | | | | | PF |
| | Residenza | | | CO, VIALE DELLA RIMEM | BRANZA, 495 codice | FRNLNZ78B19D612V | <u> </u> |
| | 2) Denominazione Residenza | | | • | codice | | |
| | | DEL DIOLUZARIA | T DDF000 I Print I | | COUICE | | |
| В. | RAPPRESENTANTE | | | | | | |
| | cognome nome I | Dr. Luisa BAC | CARO MANNUCCI ed a | ltri IG. A.MANNUCCI S.R.L. | cod. fiscale | | |
| | via della Sca | о спаррацепения. .la | OFFICIO TECNICO IN | n. 4 città F: | Irenze | cap 50123 (prov | \ |
| C. | DOMICILIO ELETTIVO | O destinatario | G/O DEPTOTO TO | | | out 30123 (btov |) FI |
| ٠. | via <u>della Sca</u> | | C/O OFFICIO TECN | ICO ING. A.MANNUCCI S n. 4 cità F: | | cap 50123 (prov |) FI |
| D. | TITOLO | | classe proposta (sez/cl/scl | | | (piov | , <u></u> |
| "P | ELLICOLA ESTEN | SIBILE IN RES | | UTILIZZABILE PER CONE | EZIONI ALIMENTAR | _ I" | |
| | | | | | | | |
| _ | | | | | | | |
| AN | ITICIPATA ACCESSIB | ILITA' AL PUBBLIC | O: SI NOM | SE ISTANZA: DATA | / | PROTOCOLLO | |
| E. | INVENTORI DESIGN | | ognome nome | | coana | ome nome | |
| | 1) FRANCESCO 2) | ONI LORENZO | | 3) | | | |
| _ | | | | 4) | | | |
| F. | PRIORITA' Nazione organiz | ie o zzazione | Tipo di priorità | numero di domanda | data di deposito | Ilegato SCIOGLIMENTO RIS | |
| 1 | 1) | | | | ☐ , ☐ , ☐ _ | S/R Data N° Prot | locollo |
| | 2) | | | • | | | <u>-</u> |
| 2 | ~/ | | | | _ ڶ'ڶ'ڶ_ | TERO) | |
| G. | CENTRO ABILITATO | DI RACCOLTA C | OLTURE DI MICRORGANI | SMI, denominazione | | 36. | |
| | | | | | | CORECOILECT | |
| H. | ANNOTAZIONI SPE | ECIALI | | | | | |
| | JOSONA | | | | | | |
| | | | | - | | | |
| _ | | | | | 10. | | |
| DO | CUMENTAZIONE ALL N. es. | _EGATA | | | [210,33 | Euro ENTO RISERVE | |
| Doc | 2. 1) 2 PROV [| n. pag 30 | riassunto con disegno prin | ncipale, descrizione e rivendicaz | ioni ioni | N° protocoli | 0 |
| | 2. 2) 2 PROV [| n. tav [02] | (obbligatorio 1 esemplare disegno (obbligatorio se c |) Itato In descrizione, 1 esemplare | [6] 形 | | |
| | | _ | | o riferimento procura generale | | _'_' <u>_'</u> | |
| | 2. 3) 1 RIS | • | | onmonto procura generale | 1 100 | | |
| Doc | 2. 4) RIS | 3 | designazione inventore | | <u> \(\sigma \) \(\</u> | <u> </u> | |
| Doc | 2.5) RIS C | נ | documenti di priorità con l | traduzione in Italiano | İ | Confronta singole priorità | |
| Doc | c. 6) RIS | ם | autorizzazione o atto di c | essione | /. | 11 | |
| Doc | c. 7) [] | | nominativo completo del r | ichiedente | | | |
| 8) | attestati di versamer | nto, totale lire Dr | ECENTONOVANTUNO/80 | 201 00 33 | INT 3 | | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| | | | | 291,80 AN | INI 3 | obbl | ligatorio |
| CO | MPILATO IL 04/11 | / 2002 FIRMA DE | L (I) RICHIEDENTE (I) | - Jui | <u> </u> | | |
| СО | NO) (ON/IS) AUNITM | | | Dr. Luisa B | ACCARO MAN | NUCCI | |
| DE | L PRESENTE ATTO S | SI RICHIEDE CON | A AUTENTICA (SI/NO) SI | | | | |
| | | · | A AUTENTION (SUNU) [SI | | | | |
| CA | MERA DI COMMERCI | IO INDUSTRIA AR | TIGIANATO AGRICOLTUR | ADI FIRENZE | | codice_48 | • |
| | RBALE DI DEPOSITO | | | 2A000213 | · - · ·· · · · · · · · · · · · · · · · · · | Reg. A | |
| L'a | nnoDIJEMTI | LADUR | il giorno CTN | QUE | el mese di <u>NOVEN</u> | BRE | |
| II (I |) richiedente (i) soprair | ndicato (i) ha (hann | o) presentato a me sottoscri | tto la presente domanda, corred | ata di n. 👝 fogli aggli | untivi per la concessione del brev | retto |
| | pradportato. INOTAZIONI VARIE D | | | | NESSUNA | | |
| MN | IIIO I AZIONI VANIE D | · | CHANTE | | ANUGGAN | <u> </u> | |
| - | | | ······································ | | | 7 | |
| _ | IL DEPOSITANT | re - | | | l HEPPA | / F hower | |
| / y) | Jehrio | 6km | Timbro dell' | ufficio | L'UFFICIA <i>[</i>] | LEROGANTE | |
| . 44 | - F | 7 | | | | \ | |

| RIASSUNTO INVENZIO | E CON DISEGNO PRINCIPALE | | | | |
|--|---|----------------|---------------------------------------|------|--|
| NUMERO DOMANDA NUMERO BREVETTO | | REG. A | DATA DI DEPOSITO DATA DI RILASCIO | | |
| A. RICHIEDENTE (I) Denominazione Residenza | FRANCESCONI LORENZO LUCCA - FRAZ. MONTE SAN QUIRICO | | | | |
| D. TITOLO "PELLICOLA ESTEN | SIBILE IN RESINA TERMOPLASTICA UTILI | ZZABILE PER CO | NFEZIONI ALIMENTA | RI" | |
| Classe proposta (sez./cl. | scl/) (gruppo sottogrup | opo) | ′ 🗀 | | |
| | | | | | |
| | La pellicola è com | stituita da u | Do spessore inte | erno | |
| | in polivinilcloruro (P | | _ | | |
| | coestruso con due sot | tili spessori | esterni di res | sine | |
| | sintetiche - in etilen | | | | |
| | stirolo estensibile (P | | | | |
| | stiche - non tossiche | | | mis- | |
| | sione di particelle pre | esenti nel PV | | | |
| | | | (Fig. | 1) | |
| | • | | | | |
| | | • | | | |
| M DISEGNO | | | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | | |



- FRANCESCONI LORENZO
- a Monte San Quirico (LUCCA)

Pellicola estensibile in resina termoplastica, utilizzabile per confezioni alimentari

5 DESCRIZIONE

10

20

L'imballaggio od il confezionamento dei prodotti freschi - come carne, formaggi, frutta, verdure e vari altri prodotti - nei supermercati e nei centri di preconfezionamento, fino ad ora è stato realizzato con un film, cioè pellicola, estensibile in PVC (polivinilcloruro) plastificato, che viene applicato sui vassoi in polistirolo, in polpa di legno, cartone e contenitori similari, in plastica rigida.

Il film o pellicola in PVC estensibile è noto come 15 film "stretch" o "cling film".

Per ottenere le appropriate e necessarie caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche del film estensibile di PVC, è necessario aggiungere alla resina termoplastica a base di PVC numerose altre sostanze chimiche
come

- stabilizzanti alla luce ed al calore;
- plastificanti monomerici e/o polimerici;
- lubrificanti interni ed esterni;
- coloranti; etc.
- 25 Le mescole o "compound" così ottenuti vengono poi



E.

er.

estrusi con sistemi noti alla tecnica del settore, realizzati con varie tecnologie di estrusione dall'alto verso il basso o viceversa, con testa di estrusione rotante o calandra di raccolta rotante o piattaforma degli estrusori rotante. Tutti questi sistemi sono noti da tempo agli operatori del settore.

Il film estensibile in PVC deve avere caratteristiche peculiari, fra cui quelle sotto riportate in tabella. Particolarmente importante è la permeabilità all'ossigeno, in quanto il film deve mantenere il colore re rosso vivo della carne fresca nel normale periodo di esposizione al pubblico per la vendita; per ottenere questa caratteristica è importante la scelta e la quantità dei plastificanti.

10



di PVC estensibile

| PROPRIETÀ | UNITÀ DI MI- SURA | FILM | METODO ASTM |
|-------------------------------------|----------------------|------------|-------------|
| Spessore | μm | 10 | - |
| · Peso speci- fico | Kg/dm³ | 1.25 | - |
| Carico di rottura | Kg/cm² | 270-340 | D882 |
| Allungamento a rottura | 8 | 190-280 | D882 |
| Resistenza a lacerazione | ā | 110-150 | D1004 |
| Opacità | ક | 90-92 | D1003 |
| Permeabilità al vapor d'acqua | g/mq/24H· | 300-400 | E96-66 |
| Permeabilità all'ossigeno | $cm^3/m^2/24H/atm$ | 8000-10000 | D1434 |

Negli ultimi tempi è sorto il problema che certe

5 sostanze plastificanti monomeriche in genere, e gli
ftalati (DOP dioctilftalato e simili) e gli adipati
(DOA dioctiladipato e simili) in particolare sembrano
essere cancerogeni. Purtroppo tutti questi tipi di plastificanti monomerici trasmigrano dalla pellicola al

10 prodotto imballato e ciò può essere pericoloso per la
salute dei consumatori.

Da Plastics Films (seconda edizione) John H Briston, risulta quanto segue.

er.

"Fino ad un certo punto le proprietà della pelli
cola di PVC plastificato dipendono dal tipo di plasti
ficante usato, così come dalla quantità. In generale,

aumentando la quantità di plastificante aumenta la mor-

bidezza della pellicola e migliorano anche le sue caratteristiche a bassa temperatura. Le pellicole di PVC plastificato possono essere ottenute con una eccellente lucentezza e trasparenza, purché siano usati stabilizzante e plastificante corretti.

5

10

15

20

È anche possibile la stampa su entrambi i tipi di pellicola (pellicole plastificate e non plastificate) ma alcuni plastificanti e lubrificanti tendono a migrare verso la superficie e possono causare il distacco degli inchiostri.

Molto del PVC plastificato è usato in spessori superiori ai 250 µm e così dovrebbero essere in realtà classificati come "fogli". Applicazioni per pellicole in PVC plastificato sottile sono previste principalmente nel campo dell'imballaggio. La pellicola sottile in PVC plastificato (10 - 25 µm) è ampiamente usata nei supermercati per il confezionamento elastico di vassoi contenenti fette di carne fresca. I requisiti per un tale tipo di pellicola sono alquanto rigorosi. La pellicola deve avere una permeabilità all'ossigeno sufficientemente alta per permettere la formazione della ossimioglobina che fornisce il voluto color porpora "vivo" della carne rossa fresca. La pellicola deve essere inoltre in grado di sopportare le basse temperature, di essere allungabile e di avere cui na trasparenza

e lucentezza. La bassa permeabilità all'ossigeno del PVC rigido viene aumentata dalla plastificazione e la resistenza del PVC permette di utilizzare spessori sottili, incrementando quindi ulteriormente la permeabilità ai gas. Una applicazione simile è l'avvolgimento dei vassoi del supermercato per prodotti freschi come carni fresche, pomodori, mele ed altro. La velocità di trasmissione nel PVC del vapore dell'umidità del prodotto imballato, è utile per evitare la condensa nell'interno della pellicola."

5

10

15

20

25

Da Plastics Films (seconda edizione) John H Briston risulta quanto segue:

"La migrazione è il trasferimento di sostanze tra plastiche e cibo. Essa può operare in due modi, dalla plastica al cibo, che è l'accezione normale, o dal cibo alla plastica, che può essere definita migrazione negativa.

Le plastiche sono il gruppo più nuovo tra i materiali per imballaggio, e quindi considerati con una certa apprensione dai consumatori e dalle autorità. Ciò è stato notevolmente accentuato dalla scoperta, nei primi anni 1970, del monomero vinil cloruro in quantità significative nei cibi imballati in PVC (fu notato per la prima volta in bevande alcoliche contenute in piccole bottiglie per l'uso su aerei di linea), questo coin-

cise con la rivelazione che il monomero è un cancerogeno se inalato.

Le plastiche sono certamente molto complesse, e contengono numerose specie chimiche. Teoricamente la migrazione può avvenire per un ampio numero di differenti componenti. Questo si applica ad altri materiali per imballaggio, e, in misura minore, l'attenzione si sta posando anche su questi.

La maggior parte delle legislazioni o regolamenti
10 riguardano la migrazione e la qualità del residuo, raramente gli altri vettori."

Come detto sopra, negli ultimi anni è sorto il problema dei plastificanti che sono essenziali nel film di PVC estensibile. È bene chiarire che i plastificanti monomerici, come DOP e DOA, sono totalmente estraibili dal film, secondo le prove tecniche di laboratorio oggi in uso, usando ad esempio come solvente un olio vegetale.

È utile entrare nei dettagli dei plastificanti:
Tipi di plastificanti (da PVC Technology di

W.S.Penn, B.SC.London Maclaren & Sons, ltd.)

15

20

"Il plastificante trasforma il polimero PVC da una resina dura ad un composto flessibile ed è la base di tutta la tecnologia del PVC flessibile.

25 I plastificanti possono essere monomerici o poli-

tr.

merici. Vi sono centinaia dell'uno e al confronto pochi dell'altro, che sono usati soprattutto dove i composti necessitano di un buon invecchiamento da calore e resistenza ai liquidi.

I plastificanti possono essere divisi in alcuni gruppi abbastanza ben definiti. Di gran lunga il più di questi, gruppo 1, contiene gli dell'anidride ftalica. Essi hanno buone proprietà generali, incluse convenienti caratteristiche a bassa temperatura e buona facilità di incorporatura nelle resi-10 ne.

5

15

Un difetto è che essi non danno composti con buona resistenza alla fiamma cosicché il gruppo 2, i fosfati, formano l'ulteriore più popolare gruppo. Questi hanno anche il vantaggio di una economicità comparativa. Nel primo gruppo il diottil ftalato (DOP) ed il diisoctil ftalato (DIOP) sono popolari, e nel gruppo 2 il tricresil fosfato (TCP), ora riferito come tritolil (TTP), è forse il più comune plastificante."

[Questi tipi di plastificanti, oltre a non poter 20 essere usati perché totalmente estraibili sia come film monostrato che come film coestruso a tre strati, negli ultimi anni sono stati dichiarati cancerogeni.]

"I plastificanti del gruppo 3 sono usati per applicazioni a basse temperature ed includono adipati, 25

sebacati e azelati. Esempi di questi sono diottil sebacato (DOS), dibutil sebacato (DBS), dibutil adipato
(DBA), diottil adipato (DOA) e diisottil azelato
(DIOZ)."

In questo gruppo il più usato era il DOA, che recentemente in Italia - e solo in Italia - è stato proibito perché sospettato di essere cancerogeno. Comunque
sono tutti altamente estraibili come i precedenti.

5

15

20

"I plastificanti del gruppo 4 includono tipi poli10 merici che sono poliesteri di acidi sebacico, adipico e
azelaico e glicoli ed altri. Un buon esempio è il polipropilene adipato."

Le teorie per spiegare il comportamento dei plastificanti sono lunghe e non merita considerarle in
dettaglio. Esse possono essere convenientemente riassunte per amore di completezza.

Le molecole di resina sono tenute insieme da intense forze di Van der Waals ed è la funzione dei plastificanti quella di inserirsi tra queste forze per indebolirle, permettendo quindi alle molecole di scivolare più facilmente l'una rispetto all'altra. Ciò è ampiamente accettato dalle varie teorie, ma è la natura
dei legami che tengono la resina al plastificante che
causa la vera controversia.

È quasi certo che piccole quantità di plastifican-

E-

Es.

te sono tenute fermamente dalla resina, ma con l'incremento del contenuto di plastificante le forza che tengono il plastificante diventano sempre più deboli. La caratteristica è ben illustrata dal fatto che la percentuale di plastificante estratta per mezzo di olio vegetale o per mezzo del calore è molto bassa rispetto al plastificante contenuto, cioè rispetto al plastificante che è tenuto da forze intense.

Come detto sopra, ultimamente le legislazioni ita
10 liana ed europea hanno vietato l'uso di alcuni tipi (i
più usati) di plastificanti monomerici.

I produttori di tali film si sono adeguati alle disposizioni legislative variando la natura dei plastificanti monomerici, ma ciò non toglie che anche tali sostanze - che sembrano essere riconosciute atossiche - possano trasmigrare sempre nel prodotto imballato cedendo sostanze quanto meno estranee all'alimento confezionato e che possono essere comunque più o meno nocive. La pellicola è comunque non inerte.

15

20 Il presente trovato ha lo scopo di mantenere la pellicola in PVC sempre estensibile e quindi adatta all'uso, ma rendendola inerte, cioè escludendo il rischio di cessione di sostanze estranee all'alimento confezionato.

25 Sono stati fatti numerosi tentativi per raggiunge-

re lo scopo di cui sopra da parte degli addetti del settore dei trasformatori della plastica, con la sostituzione del film di PVC estensibile con varie pellicole in polietilene (PE) od altri materiali plastici sempre estensibili, anche adottando sistemi di coestrusione in bolla od a testa piana, in due o più strati, fino anche a cinque, oltre che alla monoestrusione. Ma fino ad ora non sono stati ottenuti risultati positivi. Ciò può essere dovuto alla natura delle materie plastiche usate, alla mancanza di caratteristiche sia meccaniche che chimiche come la giusta ed equilibrata permeabilità all'O2, CO2 e H2O (come detto prima), oltre che alla mancanza di memoria elastica ed alla scarsa resistenza della pellicola alle rotture nella fase di imballaggio, 15 prevalentemente automatico. Infatti con pellicole di polietilene ed altre, sono sorti grossi problemi relativamente all'uso di macchine automatiche o semiautomatiche, od anche manuali.

5

10

20

25

Sostanzialmente è oggetto dell'invenzione una pellicola estensibile in resina sintetica, utilizzabile per confezioni alimentari, caratterizzata dal fatto di comprendere uno strato interno in polivinilcloruro (PVC) con plastificanti del tipo polimerico, e sottili spessori esterni di resine sintetiche termoplastiche non tossiche ed atte ad ostacolare la trasmissione di

4

particelle presenti nel PVC.

5

10

15

20

La produzione del manufatto suddetto è agevolmente ottenibile con la tecnica della coestrusione.

Detti sottili spessori esterni possono essere costituiti da sostanze plastiche comprese nel gruppo comprendente: etilene-vinil acetato (EVA), polistirolo estensibile (PS), polietilene (PE), resine ionomeriche (Surlyn), polibutadiene ed altre termoplastiche.

Quindi secondo l'invenzione è stato previsto di mantenere la prevalente presenza di PVC con le caratteristiche chimiche e fisiche che sono proprie di questo materiale e - per ovviare ai problemi di cessione delle sostanze aggiunte alla resina di PVC (che trasmigrerebbero direttamente del film al prodotto imballato) e per mantenere le caratteristiche peculiari del film di PVC estensibile - di coestrudere in bolla od a testa piana il film di PVC estensibile con altri due strati (minimi) esterni al PVC, in altre materie termoplastiche come etilene-vinil acetato (EVA), polistirolo estensibile (PS, tipo Styroflex della Basf), resine ionomeriche come "Surlyn" (della Du Pont), polibutadiene, ed altre varie, che ostacolano la trasmigrazione di particelle presenti nel PVC e che non sono tossiche, come previsto nelle attuali legislazioni sostanzialmente adottate in 25 molti Paesi.

vantaggiosamente i plastificanti polimerici che possono essere usati nell'attuazione dell'invenzione sono i poliesteri degli acidi sebacico, adipico ed azelaico, nonché i glicoli perché, oltre ad essere atossici e quindi da usarsi a contatto con gli alimenti, non sono estraibili per il loro alto peso molecolare e per la loro natura chimica.

È stato constatato che quanto più alta è la quantità del plastificante usata tanto più il film è morbi10 do e quindi tanto più è estensibile.

Secondo l'invenzione, la minima quantità di plastificante polimerico (e non monomerico) da usarsi è
del 38% rispetto al peso di resina PVC. L'esempio chiarisce meglio il concetto:

Uso di varianti quantità di propilene adipato (PPA)

15

| Plastificante po- limerico PHR | Resistenza alla rottura psi | BS softness No. |
|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| 20 - | - 3100 | _ |
| 30 | 2630 | |
| 40 | 1860 | 19 |
| 50 | 1170 | 36 |
| 60 | | 48 |

La softness dimostra che all'aumentare della quantità di plastificante aumenta l'estensibilità del film,

20 caratteristica questa essenziale per attuare
l'invenzione.



de.

La coestrusione deve essere al minimo di tre strati perché diversamente non si eliminerebbe il problema della cessione; è fondamentale che il film di PVC estensibile debba risultare in una struttura interna, plastificato con plastificanti polimerici, e quindi isolato. Con due soli strati si avrebbe un contatto dello strato protettivo con il PVC, nel magazzinaggio in bobine; ciò risulterebbe pericoloso in occasione dei confezionamenti.

Si deve in sostanza raggiungere una struttura a sandwich, con il PVC all'interno ed in spessore sufficiente, minimo 8 μm e massimo 20 μm, perché assicuri le caratteristiche fisico-chimiche ad esso proprie, in specie la estensibilità e la memoria elastica, e con spessori esterni di resine inerti e non nocive, con un minimo di 2 μm e massimo 5 μm.

Si può prevedere la coestrusione a tre o più strati che può essere attuata come l'estrusione normale, sia dall'alto verso il basso sia viceversa dal basso verso l'alto, quando si tratta dell'estrusione in bolla e facendo ruotare qualche parte della linea di estrusione per ottenere una uniformità di spessore.

20

Alcuni schemi di coestrusione sono precisati successivamente come soluzioni esemplificative.

25 Come già accennato , l'invenzione non può essere

attuata usando i pastificanti monomerici (gruppi 1, 2, 3), ma esclusivamente usando plastificanti polimerici (gruppo 4).

come esempi di plastificanti polimerici possono

sessere usati i plastificanti HEXAPLAS, prodotti dalla
I.C.I.. L'HEXAPLAS PPA è a base di polipropilene adipato. Questa lunga molecola a catena ha una volatilità molto bassa, un'alta resistenza all'estrazione dal solvente, ed è virtualmente non-migratoria. Questi vantagi gi sono importanti, ma vi sono anche alcuni svantaggi.

A causa del suo elevato peso molecolare e viscosità, essa ha inferiori proprietà di plasticizzazione e di combinazione. Per superare parzialmente questa difficoltà, è necessario usare più elevate temperature e più lunghi tempi di miscelazione.

Un altro tipo di plastificante polimerico usabile per produrre un film di PVC estensibile secondo 'invenzione, in coestrusione con EVA è il Santicizer 438 della Monsanto, con le seguenti caratteristiche:

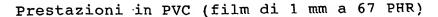
Proprietà fisiche caratteristiche

20

| aspetto | liquido viscoso giallo |
|--------------------------------|------------------------|
| valore acido (MEQ KOH/100g) | 2,5 |
| Colore APHA (max) | 250 |
| Indice di rifrazione a 25°C | 1,480-1,485 |
| Gravità specifica a 25°C | 1,10 |
| Viscosità a 25°C (poise) | 26-38 |

er

tr



| PVC solvic 271 GA | 100 |
|-----------------------|-----|
| Plasticizer 438 | 67 |
| Mark WS (Argus Chem.) | 1 |
| Acido stearico | 0,4 |

Risultati del test con Santicizer 438

| Durezza shore "A" | 81 | |
|---|-------|--|
| Resistenza alla rottura (Kg/cm²) | 188 | |
| Modulo 100% (Kg/cm²) | 110 | |
| Fless. Basse temp. T(°C) | -10,2 | |
| Volatilità in carbone atti- vo ad 87°C per 6 giorni (% plastificante perso) | 3,8 | |

Altro esempio di plastificante polimerico usabile per l'uso nella presente invenzione è il Priplast 3149 della Unichema International.

5

10

Il Priplast 3149 è un plastificante polimerico poliestere a base di acido azelaico e glicole di propilene, avente un peso molecolare di approssimativamente 6000. Esso ha una elevata viscosità che conferisce al PVC una eccellente resistenza all'olio ed al petrolio. Si riportano i valori di estrazione rispetto al DOP.

| | | <pre>% perdita di peso</pre> | Priplast 3149 | DOP |
|----------------------|--------------------|------------------------------|------------------|------|
| Valori di estrazione | | • | | |
| Detergente | 7 giorni a 50°C | - | 1,4 | 6,1 |
| Olio mine- rale | <u> </u> | | +7,1. | 8,1 |
| Olio di soia | - | - | 0,3 | 12,2 |
| Esano | 1 giorno a 23°C | _ | 0,9 | 24,9 |
| Benzina | - | - | 0,7 | 19,9 |

Con quanto descritto, si mantengono praticamente inalterate le caratteristiche meccaniche del film, che sono peculiari del PVC, in specie la memoria elastica, la estensibilità, la resistenza alle rotture e le caratteristiche chimiche come la permeabilità equilibrata agli agenti atmosferici come O₂, CO₂, H₂O.

5

10

15

Ciò è molto importante, perché in questo modo si può ancora utilizzare il parco macchine esistente sul mercato; però il prodotto imballato - come carne fresca, formaggi ed altro - rimane esente da sostanze estranee, che non possono essere cedute dal film di confezionamento in PVC, per l'isolamento offerto dai due strati esterni del sandwich. Le carni fresche rimangono inalterate anche come colorazione, per la permeabilità all'ossigeno, offerta dalla 'pellicola secondo l'invenzione.

er.

La pellicola a tre o più strati può essere vantaggiosamente additivata con sostanze "antifog" (anticondensa, lipofili e idrofili), in modo da rendere completamente trasparente il film multiplo.

5

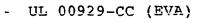
10

Come classico esempio pratico del prodotto secondo l'invenzione, il più comune è la struttura EVA/PVC/EVA dove viene usato un EVA sotto al 10% di contenuto in acetato di vinile perché diversamente, se maggiore al 10%, la bolla è talmente appiccicosa per cui non è più possibile manipolarla dopo l'estrusione e non è possibile accumulare il film avvolto in bobine, perché le spire aderirebbero fra loro, e ne sarebbe impossibilitato lo svolgimento.

Come esempio di EVA utilizzabile possono essere

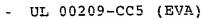
15 riportate le caratteristiche del tipo "Escorene Ultra"

della "Esso Chemicals" secondo i sotto elencati tipi:

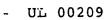


| Proprietà | Metodo di test | Unità di mi- sura | Valori |
|--|-------------------------|---|----------------------------|
| Indice di fusione | ASTM D 1238 | g/10min | 9 |
| Densità | ASTM D 1505 | g/cm ³ | 0,926 |
| Contenuto di vinil- acetato | Essochem Pla- stics | ફ | 9 . |
| Additivi Slip Antiblock Antifog | - - - | Livello Livello Livello | Nessuno Nessuno Alto |
| Punto di am- morbidimento VICAT | ASTM D 1525 | °c | 72,9 |
| Proprietà di barriera MVTR | 25 μm 90%RH-38°C | g/m ² /24H | 67 |
| Trasmissione di O ₂ | Gas cromato- grafico | $\frac{10^4 \text{cm}^3 \text{STP} \mu \text{m}}{\text{m}^2 \text{dayATM}}$ | 19 |

E.



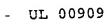
| Proprietà | • | Unità di mi- | Valori |
|------------------------|---------------|-------------------|------------|
| | test | sura | |
| Indice di fu- sione | ASTM D 1238 | g/10min | 2,5 |
| Densità | ASTM D 1505 | g/cm³ | 0,929 |
| 1 | Essochem Pla- | ફ | 8,5 |
| vinil-acetato | stics | | |
| Additivi | | | |
| Antiblock | - | Livello | Nessuno |
| Slip | - | Livello | Nessuno |
| Cling | _ | Livello | Molto alto |
| Punto di am- | | 0.5 | |
| morbidimento | ASTM D 1525 | °C | 80 |
| VICAT | | | |
| Annebbiamento | | | 2,0 |
| Lucentezza ad | | | |
| un angolo di 60° | ASTM D 2457 | % | 12,0 |
| Resistenza a | | | |
| trazione a | | | |
| rottura | ASTM D 638 | N/cm ² | |
| MI | ASTM D 636 | N/CIII | |
| TI | | | 2550 |
| | • | | 1700 |
| Allungamento | | | |
| MI | ASTM D 638 | 8 | 460 |
| T | O | | 450 |
| Modulo secan- | - | · | |
| te 1% | ASTM D 638 | N/cm ² | |
| M | D ASIM D 030 | 1, 51 | 7600 |
| · T | D | | . 9500 |
| Impatto da | ASTM D | | |
| caduta di | - 1709(A) | g | 230 |
| dardo F ₅₀ | 1705(A) | | |
| | a | | |
| basse tempe | - ASTM D 749 | °C | ·· <-76 |
| rature | | | |
| Intervallo d | i | | |
| spessori rac | - | micrometri | 12-25 μm |
| comandato | · | | |
| Intervallo d | li | | |
| saldatura | - | °C | 110-130 |
| raccomandato | | | |



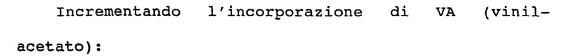
| proprietà | Metodo di test | Unità di mi- sura | Valori |
|------------------------|-------------------|----------------------|-------------|
| Indice di fu- sione | ASTM D 1238 | g/10min | 2,0 |
| Densità | ASTM D 1505 | g/cm ³ | 0,929 |
| Contenuto di | Essochem Pla- | | 0 - |
| vinil-acetato | stics | ક | . 8,5 |
| Additivi | | | |
| Antiblock | _ | Livello | Nessuno |
| Slip | - | Livello | Nessuno |
| Punto di am- | | | |
| morbidimento | ASTM D 1525 | °c | 80 |
| VICAT | | | , , |
| Annebbiamento | ASTM D 1003 | ક | 2,5 |
| Lucentezza ad | · | | • |
| un angolo di | i | 8 | 12 |
| 60° | | | |
| Resistenza a | | | |
| trazione a | | | |
| rottura | ASTM D 638 | N/cm ² | |
| MD | | | 2530 |
| TD | l . | | 2535 |
| Allungamento | | | |
| MD | ASTM D 638 | y | 500 |
| TD | | | 700 |
| Modulo secan- | | <u> </u> | |
| te 1% | | | |
| ME | ASTM D 638 | N/cm ² | 8900 |
| TI | | | 9700 |
| Impatto da | | | 1 7,00 |
| caduta di | ASTM D | g. | 320 |
| dardo F ₅₀ | 1709(A) | 9 | . 320 |
| | a | | |
| basse tempe- | | °c | <-76 |
| rature | ASIM D /49 | | 1-70 |
| Intervallo di | ' | | |
| spessori rac- | | micrometri | 25-100 μm |
| comandato | _ | WITCIOMECLI | 23-100 pun |
| Intervallo di | : | | |
| 1 | - | °c | 120 160 |
| saldatura | . = | - 0 | 120-160 |
| raccomandato | | 1 | 1 |



er.



| proprietà | Metodo di test | Unità di mi- sura | Valori |
|---|-------------------|----------------------|--------------|
| Indice di fu- sione | ASTM D 1238 | g/10min | 9,0 |
| Densità | ASTM D 1505 | g/cm³ | .0,926 |
| | Essochem Pla- | | 9,0 |
| vinil-acetato | l . | 육 | 9,0 |
| Additivi | | | |
| Antiblock | _ | Livello | Nessuno |
| Slip | | Livello | Nessuno |
| Punto di am- morbidimento VICAT | ASTM D 1525 | °c | 73 |
| Annebbiamento | ASTM D 1003 | ક | 4,0 |
| Lucentezza ad un angolo di 60° | | 8 | 11,0 |
| Resistenza a trazione a rottura MI | ASTM D 638 | N/cm² | 1950 1900 |
| Allungamento M | D ASTM D 638 | . 8 | 470 - 650 |
| Modulo secan te 1% M | ASTM D 638 | N/cm² | 8150 9250 |
| Impatto da caduta di dardo F50 | ASTM D 1709(A) | g | 165 |
| Fragilità basse tempe rature | a ASTM D 749 | °c | <-76 |
| Intervallo o spessori rao comandato | , | micrometri | 30–100 μm |
| Intervallo (saldatura raccomandat | · | °C | 120-160 |



<u>migliora</u>

- Resistenza della sigillatura al calore
- 5 Proprietà antigrinza
 - Flessibilità
 - Prestazioni a bassa temperatura
 - Adesività a caldo
 - Adesione
- 10 Resistenza di coesione
 - Solubilità
 - Tempo di apertura;

invece_riduce

20

- Resistenza al bloccaggio
- 15 Mantenimento della lucentezza
 - Resistenza al calore

Anche una struttura impiegante polistirolo (PS), cioè PS/PVC/PS può essere usata in macchine automatiche o manuali, con un particolare tipo di saldatore già oggetto di altra precedente privativa (domanda italiana n°FI2000A000161 del 11.07.2000) dello stesso autore.

La presente invenzione rappresenta un sostanziale progresso ed offre sostanziali vantaggi rispetto a tecniche note e pubblicate.

Rispetto al Brevetto US 6,214,477 del Apr. 10,

2001 con titolo "Multilayer film with polyolefin and polyvinyl chloride" di George D. Wofford, William P. Roberts, assegnata: Croyvac, Inc. importanti ed essenziali differenze sono fra l'altro le seguenti:

- Viene descritto un film termoretraibile, mentre il prodotto della presente invenzione è esclusivamente estensibile;
- È previsto per il PVC un compound a base di plastificanti monomerici, che non possono essere

 10 usati perché ritenuti cancerogeni e perché sono
 totalmente estraibili dai comuni solventi usati
 nei test di laboratorio per la cessione; secondo
 l'invenzione vengono usati invece plastificanti —
 polimerici, che danno fenomeni di migrazione del
 tutto trascurabili;
 - La percentuale di plastificanti polimerici secondo l'invenzione è vistosamente superiore alla
 percentuale di plastificanti del suddetto Brevetto anteriore;
- Nel detto Brevetto anteriore viene usata una percentuale di EVA con contenuto di acetato di vinile dal 10% al 35%, che rende molto appiccicosa la superficie, per cui non è possibile fare un'estrusione in bolla ma solo a testa piana, e non è possibile una bobinatura; secondo la pre-

sente invenzione viene invece usato un EVA sotto al 10% di contenuto in acetato di vinile.

Rispetto al Brevetto US 4,855,181 del Aug. 8, 1989

con titolo "Laminate with a blend layer of polyestera
5 mide and ethylene-viniyl acetate copolymer" di Hiroyuki
Shimo, Issao Kanesige, Nobuo Tanaka assegnata a Kuraray

Co., ltd, sostanziali differenze rispetto alla presente
invenzione sono: che esso si riferisce ad una pellicola
accoppiata con alto spessore, oltre 250 µm; che non è

10 prevista per esso una coestrusione; che esso non risulta estensibile ma è un laminato/accoppiato da usarsi
come pellicola barriera ai gas; che vi sono previsti
solamente due strati, mentre il prodotto secondo la presente invenzione prevede almeno tre strati, con due

15 opposti strati protettivi esterni al PVC.

A chiarimento della presente invenzione si allega un disegno nel quale: la

Fig. 1 mostra in forte ingrandimento una pellicola realizzata secondo l'invenzione; le

Figg. 2 e 3 mostrano schemi sommari di coestrusione per attuare una pellicola secondo l'invenzione, di
tipo estensibile.

25

In Fig. 1 con 1 è indicato lo spessore interno di polivinilcloruro (PVC) estensibile con vari additivi fra cui plastificanti esclusivamente di tipo polimeri-

co, e con 3 e 5 due sottili strati di EVA e/o di polistirolo estensibile (PS) e/o di altre resine sintetiche, uguali o differenti fra loro. Lo spessore dello strato 1 è dell'ordine da 8 μ m a 20 μ m; lo spessore degli strati 3 e 5 è dell'ordine 2 μ m a 5 μ m.

In Fig. 2 è mostrato una schema di impianto con

5

10

15

20

25

Nella Fig. 3 è mostrato uno schema di impianto con testa di estrusione 111, di cui con 113 è indicato uno degli estrusori che la alimentano con fessure concentriche. La bolla B2 è sviluppata verso l'alto per raggiungere un gruppo di rulli 115, oltre i quali il materiale può essere raccolto come pellicola estensibile in 117. Anche in questa soluzione è prevista una rotazione.

È inteso che quanto esposto ed i disegni rappresentano esemplificazioni non limitative, date solo quali attuazioni pratiche dell'invenzione, potendo detta

er.

invenzione variare nelle attuazioni e disposizioni senza peraltro uscire dall'ambito del concetto informatore dell'invenzione stessa.

RIVENDICAZIONI

- 1. Una pellicola estensibile in resina sintetica, utilizzabile per confezioni alimentari, caratterizzata dal fatto di comprendere uno strato interno in polivinilcloruro (PVC) con elevata presenza di plastificanti esclusivamente polimerici del tipo PPA e similari e sottili strati esterni di resine sintetiche termoplastiche non tossiche ed atte ad ostacolare la trasmissione di particelle presenti nel PVC.
- 2. Pellicola come da rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che detti sottili strati esterni sono
 costituiti da sostanze comprese nel gruppo di resine
 come etilene-vinil acetato (EVA), polistirolo estensibile (PS), polietilene (PE), resine ionomeriche, polibutadiene, e simili.
 - 3. Pellicola come da rivendicazione 1 o 2, caratterizzata dal fatto che lo strato interno ha spessore dell'ordina da 8 μm a 20 μm , e gli strati sottili esterni hanno spessori da 2 μm a 5 μm .
- 4. Pellicola come da una almeno delle rivendicazioni 1, 2 e 3, caratterizzata dal fatto che il plastificante polimerico nello strato intermedio di PVC è presente in quantità di almeno il 38% o superiore, rispetto al PVC (in peso).
- 25 5. Pellicola come almeno da rivendicazione 3, ca-

ratterizzata dal fatto che il plastificante polimerico è scelto fra uno o più del gruppo consistente in polimeri di acido sebaico, di acido adipico e di acido azelaico e di glicoli.

- 6. Pellicola come almeno da rivendicazione 3 o 4, caratterizzata dal fatto che il plastificante polimerico è scelto fra i plastificanti HEXAPLAS E SANTICIZER 438 o miscele di essi e/o PRIPLAST 3149, e altri.
- 7. Pellicola come almeno da rivendicazioni 1 e 2,

 10 caratterizzata dal fatto di usare per gli strati sottili esterni un EVA sotto al 10% di contenuto in acetato di vinile.
- 8. Pellicola come almeno da rivendicazioni 1 o 2 o ____
 6, caratterizzata dal fatto di essere costituita da

 15 EVA-PVC-EVA.
 - 9. Pellicola come almeno da rivendicazioni 1 e 2, caratterizzata dal fatto di essere costituita da PS-PVC-PS, tutti strati estensibili.
- 10. Pellicola come da rivendicazione 1 o 2 o 6,
 20 caratterizzata dal fatto di essere costituita da PSPVC-EVA.
 - 11. Pellicola come almeno da rivendicazione 1 e 2, caratterizzata dal fatto di essere costituita da PE-PVC-PE.

11

25 12. Pellicola come almeno da rivendicazione 1 e

- 2, caratterizzata dal fatto di essere costituita da PE-PVC-PS.
- 13. Pellicola come almeno da rivendicazione 1 e
 2, caratterizzata dal fatto di essere costituita da
 5 PE-PVC-EVA.
 - 14. Pellicola come da una almeno delle rivendicazioni precedenti caratterizzata dal fatto di essere
 additivata con sostanze antifog (anticondenza, lipofili e idrofili).
- 10 15. Pellicola come da una almeno delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di essere ottenuta per coestrusione tubolare in bolla.
 - 16. Un impianto per realizzare una pellicola se-

FIRENZE 05 MOV. 2002

30

Fig. 1

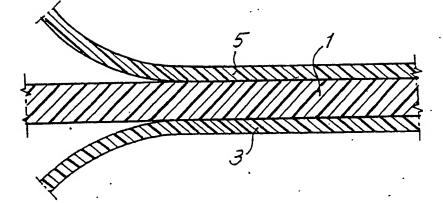
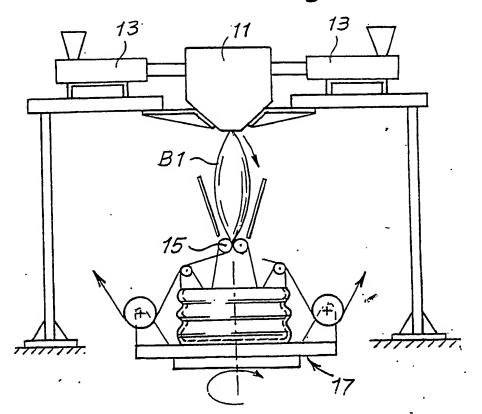


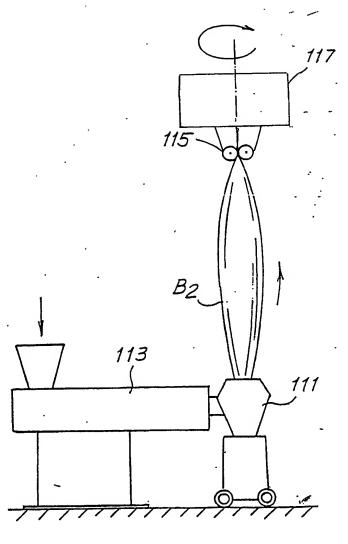
Fig.2





Dr. 10158 BACCARD MANNUCCI N. 189 Ordine Consulenti

Fig. 3



H

Dr. Luisa BACCARO MANNUCCI N. 189 Ordine Consulenti

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.